

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012796154

WPI Acc No: 1999-602384/ 199952

XRAM Acc No: C99-175447

**Aqueous sizing agent, used for treatment of glass fibers for production of polylactam composites**

Patent Assignee: SCHULLER GMBH (SCHU-N); JOHNS MANVILLE EURO GMBH (JOHM )

Inventor: DOSCH R; SCHMID E; TESCHNER R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19818046	A1	19991028	DE 198018046	A	19980422	199952 B
DE 19818046	B4	20040708	DE 198018046	A	19980422	200445

Priority Applications (No Type Date): DE 198018046 A 19980422

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19818046 A1 10 C03C-025/02

DE 19818046 B4 C03C-025/32

Abstract (Basic): DE 19818046 A1

NOVELTY - The aqueous sizing agent (I) for the treatment of glass fabric fibers, preferably for the production of glass rovings or yarn, contains a film forming agent that following thermal treatment has no condensable groups and at least an adhesion promoter.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(i) coated glass fibers (II) as roving or yarn that have been treated with (I) and heat treated; and

(ii) a composite material prepared from (II) and polylactam prepared by anionic polymerization of lactam in the presence of (II).

USE - The sizing agent (I) is used for the treatment of glass fibers and polylactam-glass composites.

ADVANTAGE - The sizing agent (I) improves the adhesion of the fiber to the matrix and protects the glass fiber against corrosion from alkali oxide. The resulting composites have a good color and good mechanical properties.

pp; 10 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: The film forming agent is a 2-component composition consisting of a polyvinylpyrrolidone and a water soluble active polyamide. The adhesion promoter is silane based and hydrolyzed to a silanol. (I) comprises 0.5-1.5 (0.7-1.0) wt.% polyvinylpyrrolidone, 0.1-0.6 (0.2-0.4) wt.% polyamide, 0.3-1.0 (0.4-0.6) wt.% silane adhesion promoter and water to 100 wt.%. (I) has a pH of 4.5-6.0. The silane adhesion promoter is omega-aminoalkyltrialkoxysilane, gamma-ureidopropyltrialkoxysilane, tris-(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate and/or alkyltrialkoxysilane. The coated glass fibers (II) have a loss on ignition of 0.1-0.6 wt.%. The lactam is polymerized using a liquid catalyst system. The composite is prepared in a continuous process, preferably pultrusion or in a discontinuous process, preferably resin-transfer molding.

Title Terms: AQUEOUS; SIZE; AGENT; TREAT; GLASS; FIBRE; PRODUCE; POLYLACTAM ; COMPOSITE

Derwent Class: A14; A23; A32; A87; E11; E19; F06; L01

International Patent Class (Main): C03C-025/02; C03C-025/32

International Patent Class (Additional): B29C-070/48; C03C-025/40;

D01F-006/68; D06M-015/356; D06M-015/59

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-F03; A08-M01; A12-G04; A12-S08B; A12-S08F;  
E05-E01; E05-E02D; F01-H06A; F01-H06B; F03-D; F03-E01; L01-F03A; L01-G04  
Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* B614 B713 B720 B743 B833 F011 F012 F013 F014 F015 F016 F580 H2 H213  
J5 J523 L9 L910 L999 M210 M211 M272 M283 M313 M323 M332 M342 M361  
M393 M411 M510 M521 M530 M540 M781 M782 M904 M905 Q322 Q452 R023  
RA0UBG-K RA0UBG-M RA0UBG-U 00212  
\*02\* B414 B713 B720 B741 B831 M210 M211 M212 M250 M272 M281 M283 M320  
M411 M510 M520 M530 M540 M620 M781 M782 M904 M905 Q322 Q452 R023  
R09202-K R09202-M R09202-U 00212  
\*03\* F012 F013 F423 H7 H715 H721 J5 J521 L9 L941 M210 M212 M240 M281 M320  
M423 M510 M521 M530 M540 M781 M782 M904 M905 Q322 Q452 R023 RA00D5-K  
RA00D5-M RA00D5-U 00212  
\*04\* B414 B713 B720 B741 B831 H100 H181 L432 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250  
M272 M281 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M331 M332  
M333 M340 M342 M361 M391 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M781 M782  
M904 M905 Q322 Q452 R023 0008-47201-K 0008-47201-M 0008-47201-U  
00212

Polymer Indexing (PS):

<01>  
\*001\* 018; G2084-R D01 F71; H0000; H0011-R; P0055; P0635-R F70 D01; L9999  
L2506-R; L9999 L2028; L9999 L2744 L2733  
\*002\* 018; P0635-R F70 D01  
\*003\* 018; ND04; K9892; N9999 N6177-R; B9999 B4262 B4240; B9999 B3747-R  
\*004\* 018; C999 C000-R; C999 C328  
\*005\* 018; G2891 D00 Si 4A; A999 A419; S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070  
\*006\* 018; G2459-R D01 F07 Si 4A D11 D10; A999 A033; A999 A771  
\*007\* 018; A999 A748; A999 A771  
\*008\* 018; D01 D11 D10 D50 F78 F86 F87; A999 A033  
\*009\* 018; D01 D11 D10 D23 D22 D31 D76 D45 D50 D94 F19 F86 F87 N- 5A O-  
6A; A999 A033  
\*010\* 018; D11 D10 D50 F86 F87; R09202 G2277 G2266 D01 D10 D11 D50 D87  
F86 F87; A999 A033  
\*011\* 018; A999 A588 A566  
<02>  
\*001\* 018; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75 D86  
F71; H0000; A999 A748; A999 A782  
\*002\* 018; Q9999 Q7216 Q7114  
<03>  
\*001\* 018; P0635-R F70 D01; A999 A748; A999 A782  
\*002\* 018; Q9999 Q7216 Q7114  
\*003\* 018; B9999 B3521-R B3510 B3372

Ring Index Numbers: ; 00212

Specific Compound Numbers: RA0UBG-K; RA0UBG-M; RA0UBG-U; R09202-K; R09202-M  
; R09202-U; RA00D5-K; RA00D5-M; RA00D5-U

Generic Compound Numbers: 0008-47201-K; 0008-47201-M; 0008-47201-U

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 131810-0-0-0-CL, USE 1062-0-0-0-CL, USE 240457-0-0-0-CL, USE  
0008-47201-CL, USE



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

## DE 198 18 046 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**C 03 C 25/02**  
B 29 C 70/48  
D 06 M 15/356  
D 06 M 15/59  
D 01 F 6/68

(21) Aktenzeichen: 198 18 046.2  
(22) Anmeldetag: 22. 4. 98  
(43) Offenlegungstag: 28. 10. 99

DE 198 18 046 A 1

(71) Anmelder:  
Schuller GmbH, 97877 Wertheim, DE

(74) Vertreter:  
U. Knoblauch und Kollegen, 60320 Frankfurt

(72) Erfinder:  
Schmid, Eduard, Bonaduz, CH; Teschner, Roman,  
Dr.-Ing., 97084 Würzburg, DE; Dosch, Reinhart,  
97877 Wertheim, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
EP 4 50 638 A1

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Schlichte, Vorgarn und Roving sowie daraus hergestellte Verbundwerkstoffe

(57) Die Erfindung beschreibt eine wässrige Schlichte zur Behandlung von Glasfasern, insbesondere für die Herstellung eines Textilglasrovings für anionische Polymerisation von Lactam 12 im Pultrusionsverfahren oder für die Herstellung eines Vorgarnes für Hybridgarne aus C-Glasfasern und Polyamid 12-Fasern.

Die erfindungsgemäße Schlichte enthält einen 2-Komponenten-Filmbildner, der aus einem Polyvinylpyrrolidon und aus einem Polyamidoamid besteht, sowie wenigstens einen organo-funktionellen Silanhaftvermittler enthält.

Als Haftvermittler werden gamma-Aminopropyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan, tris-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-ocyanurat, Methyltrimethoxysilan und ihre Mischungen, die zu Silanolen hydrolysiert werden, eingesetzt. Weiter beschreibt die Erfindung die Verwendung der beschichteten Glasfasern als Roving oder als Vorgarn.

Die erfindungsgemäße Schlichte für die erwähnten Anwendungen reduziert wesentlich die Glasfaserkorrosionsprozesse, verleiht den Glasfasern die erforderliche Geschmeidigkeit und sehr gute Adhäsions- und Benetzungeigenschaften mit dem Polyamidharz.

Die Schlichte reduziert die gegenseitige Reibung der Einzelfilamente während der Herstellung und Weiterverarbeitung der Glasfaserprodukte und verleiht ihnen den notwendigen Knickschutz.

DE 198 18 046 A 1

B1

# DE 198 18 046 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schlichtezusammensetzungen für Roving, Garn oder Vorgarn sowie die beschichteten Glasfaserprodukte und Verbundwerkstoffe.

5 Bekanntermaßen werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen aus Glasfasern und Harzen durch die Affinität, durch die Haftung und folglich durch die Scherfestigkeit an der Grenze Glasfasern-Polymermatrix beeinflußt. Die Aufgabe einer Schlichte besteht darin sowohl einen kompaiblen Verbund zwischen den Glasfasern und dem umgebenden Harz herzustellen als auch die Herstell- und Verarbeitbarkeit des Rovings oder Vorgarns zu gewährleisten.

10 Die Glasfasern unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung sind knick- und scheuerempfindlich.

Schon während des Faserziehprozesses muß deswegen Vorsorge getroffen werden (Schlichteauftrag), um die Glasfasern gegen die Scheuerwirkung von Glas auf Glas und somit vor der Gefahr einer mechanischen Beschädigung zu schützen.

15 Die Zusammensetzung der Schlichte beeinflußt nicht nur den Geschlossenheitsgrad, die Härte, die Steifigkeit, die Oberflächenbeschaffenheit der Glasfaserprodukte, sondern auch die technologischen Prozesse wie z. B. den Faserziehprozeß (Fadenspannung), das Wickeln (Spulenaufbau) und den Trocknungsprozeß (Trocknungstemperatur Trocknungszeit) und insbesondere die Weiterverarbeitbarkeit.

20 Die Schlichten für Textilglasfasern bestehen vorwiegend aus einem oder mehreren Filmbildnern, einem Gleitmittel, einem Netzmittel und einem oder mehreren Haftvermittlern (Kupplungsmitteln). Ein Filmbildner verleiht dem Gesamt-faden (wie z. B. Roving) die erforderliche Integrität, schützt die Glasfilamente vor gegenseitiger Reibung und kann zur Affinität zum Kunstharz und damit zur Festigkeit des Verbundwerkstoffes beitragen. Durch das Auflösen der Filmbildnerschicht in der Matrix durch eventuelle chemische Reaktionen mit der Polymermatrix kann die Haftung und die Scherfestigkeit an der Grenze Glasfasern/Kunstharz und folglich die Festigkeit und die Schlagzähigkeit des Verbundwerkstoffes erhöht werden.

25 Als Filmbildner werden Stärkederivate, Polymere und Copolymeren von Vinylacetat und Acrylester, Epoxiharzemulsionen, Epoxypolyesterharze [EP-A-0 027 942], Polyurethanharze, Polyolefinharze bzw. Mischemulsionen von Polyvinylacetat und Polystyrol [Jap. Pat. Nr. SHO-48 (1973)-28997] in einem Anteil von 0,1 bis 12,0 Gew.-% angewendet.

Ein Gleitmittel in der Schlichte verleiht dem Produkt (z. B. Textilglasroving) die notwendige Geschmeidigkeit und setzt die gegenseitige Reibung der Glasfasern sowohl während der Herstellung als auch während der Weiterverarbeitung (z. B. Weben, Profilziehen) herab. Die meisten Gleitmittel beeinträchtigen die Haftung zwischen Glas und Harz. Als Gleitmittel werden z. B. Fette, Öle, Wachse, Polyalkylenamine in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Schlichte, eingesetzt.

Ein Netzmittel als Schlichtenkomponente setzt die Oberflächenspannung vom Wasser herab und verbessert die Benetzung der Filamente mit der Schlichte.

35 Als Netzmittel werden in die wäßrige Schlichte (meist Emulsion) z. B. Polyfettsäureamide in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.-% eingeführt.

Die meisten Harze (Polymere) weisen keine Affinität zum Glas auf.

Durch Haftmittel wird zwischen Glas und Harz eine Brücke geschaffen, die eine vollständige Kraftübertragung im Verbund (Composite) ermöglicht. Die Haftvermittler erhöhen die Adhäsion von Polymeren an der Glasfaseroberfläche.

40 Als Haftmittel dienen meistens organo-funktionelle Silane wie z. B.  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan u. a. deren Menge in der Schlichte von 0 bis 1,0 Gew.-% beträgt.

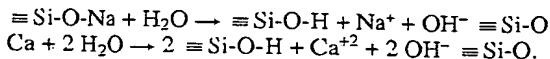
Bevor die Silane der wäßrigen Schlichte zugesetzt werden, werden sie meistens zu Silanolen hydrolysiert. Die Hydrolysatlösung ist nur begrenzt stabil und neigt zur Kondensation. Die stärkehaltigen Schlichten (sg. Textilschlichten) enthalten meistens keinen Haftvermittler. Die haftmittelhaltigen Schlichten (sg. Kunststoffschlichten) können außer einem Primer noch andere Zusätze wie z. B. Antistatika, Emulgatoren durch die spezielle Wirkungen erreicht werden sollen, enthalten.

45 Diese weiteren Hilfskomponenten sind allgemein bekannt und beispielsweise in K. L. Löwenstein - The Manufacturing Technology of Continous Glass Fibres, Elsevier Scientific Publishing Corp. Amsterdam. - Oxford - New York, 1983, beschrieben.

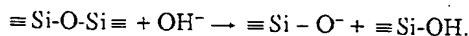
50 Textilglasprodukte, die mit Kunststoffschlichten versehen werden, sind zur direkten Verarbeitung mit Kunstharzen geeignet, wobei in Abhängigkeit vom Harz der geeignete Filmbildner und Haftvermittler gewählt werden muß.

Die Glaszusammensetzung und die Schlichtezusammensetzung beeinflussen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Textilglasfaserprodukte. Die chemische Glaszusammensetzung wirkt sich auf die mechanischen und auf die Adhäsionseigenschaften der Glasfasern aus. Die Glasfasern, insbesondere C- und A-Glasfasern unterliegen aufgrund des hohen Alkalioxidgehaltes Korrosionsprozessen, die ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie die Matrixhaftung stark beeinträchtigen.

55 Kommen die Glasfasern mit Wasser in Berührung, beginnt ein Korrosionsprozeß, der mit folgenden chemischen Reaktionen beschrieben werden kann:



65 Die dabei freiwerdende Lauge, wie z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> greift das Kieselsäuregerüst der Glasfasern an, wobei folgender chemischer Prozeß abläuft, der mit nachfolgender Formel beschrieben wird.



# DE 198 18 046 A 1

Die entstandenen Reaktionsprodukte führen zu einer Beschädigung der Oberfläche der Glasfasern und beeinträchtigen damit die Faserfestigkeit und die Haftung an der Glasoberfläche.

Die C-Glasfasern weisen im Gegensatz zu E-Glasfasern (die weniger als 1,0 Gew.-% Alkalioxide enthalten) eine wesentlich alkalischere Glasoberfläche auf. Daraus resultieren eine verschlechterte Dauerhaftung und eine große Korrosionsanfälligkeit der C-Glasfasern. Daher wird ein Textilglasroving hauptsächlich aus dem chemisch beständigeren E-Glas (Aluminium-Bor-Silikatglas) hergestellt. 5

Für Vorgarne werden vorwiegend Präparationen auf der Basis von Alkylpolyglykolethern, Fettsäureestern und von synthetischen, aliphatischen Ölen eingesetzt. Aufgabe dieser Präparationen ist die Knick- und Scheuerempfindlichkeit der Glasfasern während der Vorgarnherstellung und bei der Weiterverarbeitung zu reduzieren und den Glasfilamenten die geforderte Geschmeidigkeit und den notwendigen Korrosionsschutz zu verleihen. Präparationen werden mit einer Walze bzw. mittels Sprühdüsen in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gew.-% auf die Glasfaseroberfläche aufgebracht. 10

Diese Präparationen beeinträchtigen die Haftung zwischen Glas und Harz. Garne und Vorgarne mit den oben erwähnten Präparationen sind für die glasfaserverstärkten Kunststoffe nicht geeignet. Auch für die Herstellung von Hybridgarnen befriedigen sie wegen ihrer schlechten Haftung zum Harz nicht. 15

Die japanischen Patent anmeldungen SHO-53 (1978) 17720 bzw. SHO-56 (1981) 140048 beschreiben zwar eine Schlichte, die die Affinität zwischen Glasfasern und Kunsthärz durch den Zusatz organischer Peroxide als Schlichtenkomponente verbessert, doch kommen diese Schlichten bei A- und C-Glasfasern wegen ihrer schlechten Alkalibeständigkeit und der unzureichenden Haftung im Verbund kaum zum Einsatz. 15

Die EP-A-0 137 427 beschreibt eine Schlichte für Polyamidapplikation, die ein Polyurethanharz als Filmbildner, ein Gleitmittel, ein  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxsilan als Haftvermittler und eine Polyisocyanat-Dispersion als Vernetzer, der die Anbindung der Fasern an das zu verstärkende Polymer unterstützt, enthält. Auch diese Schlichte ist für eine anionische Lactampolymerisation insbesondere wegen ihrer Polymerisationsstörung ungeeignet. 20

In Verfahren wie Pultrusion, Flachimprägnation, Rotomolding, Wickelprozessen und deren Kombinationen zur Herstellung von Organoblechen, Hohlkörpern wie z. B. Rohre, Profile für Kabel- und Leitungsabdeckungen, Strukturprofile und Rahmen- und Abdeckelemente von Steuerkästen, Apparaten und Maschinen werden Gewebe, Gewirke, Gestricke, Gelege bzw. Roving mit der entsprechenden Schlichte eingesetzt. Die Herstellung erfolgt z. B. unter Mitverwendung beheizter Preßwalzen. 25

Ein grundsätzliches Problem bei der anionischen Polymerisation von Lactam z. B. im Pultrusionsverfahren stellt die Schlichtezusammensetzung dar. 30

Viele Anwendungsversuche haben bestätigt, daß es auf Basis handelsüblicher Glasfasern wie z. B. Rovings, welche Schlichten gemäß dem Stand der Technik enthalten, zu massiven Störungen dieses neuartigen Lactampolymerisationsprozesses kommt. 30

Dem kann nur beschränkt entgegengewirkt werden, indem z. B. der Anteil des beschriebenen Flüssigkatalysators massiv erhöht wird, (was unwirtschaftlich ist und zu unerwünschten Nebeneffekten führt) oder indem man vor Imprägnation mit frisch aktivierter Lactamschmelze das fertige Fasergebilde, z. B. Gewebe, zuvor thermisch entschlichtet. 35

Dies führt aber zu deutlichen Festigkeitseinbußen und ist bei vielen Verfahren wie z. B. dem Pultrusionsprozeß auch gar nicht möglich, weil entschlichtete Fasern bei solchen Prozessen nicht mehr handhabbar sind. 35

Es hat sich weiter gezeigt, daß auch die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes negativ beeinflußt werden. In den durchgeführten Biegeversuchen wurde festgestellt, daß es an der Bruchstelle zu einer Trennung der Glasfasern von der Harzmatrix kommt. Die an der Bruchstelle abstehenden und unbunten Glasfilamente sind mikroskopisch erkennbar. 40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb, die Bereitstellung einer wäßrigen Schlichtezusammensetzung, die insbesondere zum Beschichten von Textilen-Glasfasern geeignet ist, wobei die physikalisch-chemischen Eigenschaften der hergestellten Produkte entscheidend verbessert werden sollen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Endlosfaser insbesondere eines Rovings ferner, eines Fasergebildes, geeignet zur Herstellung von Verbundwerkstoffen im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren, bestehend aus Faser bzw. aus einem Fasergesamtgebilde und einer Schlichte, welche Herstellung des Glasfasergesamtprodukts und dessen Weiterverarbeitung ermöglicht und bei Kontakt mit katalytisch frisch aktiver Lactamschmelze den Polymerisationsprozeß des Lactams nicht oder nicht wesentlich beeinträchtigt, und welche in bevorzugter Ausführungsform eine stabile Fasermatrixhaftung bewirkt und die Faser vor Korrosionseinwirkung schützt und welche bei der Verbundwerkstoffherstellung hinreichend thermisch stabil ist, so daß keine Verfärbung eintritt und hohe mechanische Werte resultieren. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Verbundwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, die aus Glasfasern und einer Polylactammatrix bestehen. 45

Die Aufgabe wird in bezug auf die wäßrige Schlichte durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 in bezug auf die beschichteten Glasfasern durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 9 und in bezug auf die Verbundwerkstoffe durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 11 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. 50

Erfindungsgemäß wird demnach eine wäßrige Schlichte vorgeschlagen, die einen Filmbildner, der nach der thermischen Behandlung im wesentlichen keine kondensationsfähigen Gruppen aufweist und mindestens einen Haftvermittler enthält. Wesentlich bei der erfindungsgemäßen wäßrigen Schlichte ist, daß der Filmbildner nach der thermischen Behandlung d. h. nach dem Aufbringen auf die Glasfaser und einer entsprechenden thermischen Aushärtung im wesentlichen keine kondensationsfähigen Gruppen mehr enthält. Dies ist insbesondere wichtig im Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Schlichte zur Beschichtung von Glasfasern und deren Einsatz für Verbundwerkstoffe im Zusammenhang mit einer polymeren Lactammatrix. Wie nachfolgend noch in der Beschreibung gezeigt wird, wird nämlich der anionische Polymerisationsprozeß mit dem Lactam durch derartige reaktive Gruppen nachteilig beeinflußt. Vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen wäßrigen Schlichte ist weiterhin, daß hier nicht zwingend wie beim Stand der Technik noch zusätzliche Additive wie Gleitmittel oder Netzmittel nötig sind. Vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzung ist somit, daß sie im wesentlichen nur aus den Hauptbestandteilen Filmbildner und Haftvermittler besteht. Die Erfindung umfaßt jedoch auch diejenigen Ausführungsformen bei denen noch zusätzliche Komponenten wie Netz- 55

# DE 198 18 046 A 1

mittel und/oder Gleitmittel enthalten sind.

In bezug auf den Filmbildner ist es, wie bereits vorstehend ausgeführt, wichtig, daß dieser so ausgewählt ist, daß er nach Aushärtung im wesentlichen keine reaktiven Gruppen wie z. B. -NHR, -OH, -COOH enthält. Bevorzugt ist es allerdings, wenn der Filmbildner ein 2-Komponenten-Filmbildner ist. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn

5 die wäßrige Schlichtezusammensetzung einen 2-Komponenten-Filmbildner enthält, der aus Polyvinylpyrrolidon und einem wasserlöslichen aktiven Polyamid besteht. Das Polyamid ist dabei bevorzugt gebildet aus Dicarbonsäure mit vier bis zwölf Kohlenstoffatomen und einem Polyamin insbesondere mit drei Stickstoffatomen und Epichlorhydrin. Ein besonders bevorzugtes Polyamid wird hergestellt aus (je Molverhältnis 1 : 1 : 1) Adipinsäure, Diäthylentriamin und Epichlorhydrin.

10 Es hat sich weiter als vorteilhaft erwiesen wenn der Haftvermittler in der wäßrigen Schlichtezusammensetzung ein Silanhaftvermittler ist, der zum Silanol hydrolysiert ist. Als Silane kommen insbesondere Silane mit 2 bis 3 Alkoxygruppen und einem hydrophobierenden Rest R und/oder einer funktionellen Struktur Y, die bevorzugt über einen n-Propylrest mit dem Silizium verbunden ist, in Frage. Dabei sind viele Strukturen und Varianten möglich. Ist z. B. Y die Isocyanuratstruktur so, kann Y z. B. über 3 Propylreste die vom N ausgehen mit je einem Si, das mit Wasser hydrolysierbare Strukturelemente enthält, verbunden sein.

Der Rest R am Silan dient dabei der Hydrophobierung und damit dem Korrosionsschutz der Faser.

Die funktionelle Struktur Y dient dazu Haftung der Matrix zur Faser sicherzustellen. Dies kann über physikalische Haftung z. B. über Wasserstoffbrückenbindung oder direkt über Erzeugung einer chemischen Bindung durch Reaktion eines Strukturelementes von Y mit der Matrix erfolgen.

20 Damit ist es naheliegend, daß verschiedene Silane in Kombination miteinander angewendet werden können.

Dabei dient z. B. ein Silan ( $b_1$ ) der Hydrophobierung und das andere Silan ( $b_2$ ) der Erzeugung von Haftung zur Matrix, und die Silane werden so angewendet, daß z. B. so viel Korrosionsschutz über die hydrophobe Struktur von  $b_1$  wie möglich und gerade so viel Silan  $b_2$  für die Haftung zur Matrix als gerade notwendig ist, angewendet wird.

Dies entspricht z. B. einem Gewichtsverhältnis der Silane  $b_1$  zu  $b_2$  von 0,5-0,9 zu 0,5-0,1.

25 Von speziellem Interesse ist dabei, daß die Silane mit der Struktur Y oft gleichzeitig eine hydrophobierende Gruppe R besitzen und die Struktur Y über den hydrophobierenden Propylrest mit dem Silizium verbunden ist, so daß durch die erfindungsgemäße Kombination der Komponente  $b_1$  und  $b_2$  gleichzeitig das Erfordernis des Korrosionsschutzes der Glasfaser und der Gewährleistung von Haftung zwischen Faser und Matrix sichergestellt ist.

Speziell interessante Silane des Typs  $b_1$  sind Silane mit einem hydrophoben Rest R mit 1 bis 8 C-Atomen der auch ver-

30 zweigt sein kann wie z. B. die Typen A-137® (R=Octyl) und A162® und A-163® (R=Methyl) der Fa. Witco, Genf.

Silane die geeignete Gruppen Y tragen sind die Typen Y 11597® (Isocyanurat), A1100®, A1120® (Antinfunktion primär und sekundär) und Y 11542® (Ureido), wobei die hydrolysierbaren Gruppen am Silizium bevorzugt Methoxi und Ethoxi sind.

Silane, die sowohl eine hydrophobierende Gruppe R als auch -NH<sub>2</sub> als Gruppe Y enthalten und die bereits vorhydro-

35 lisiert und in wäßriger Lösung als Oligomer stabil sind, entsprechen den Typen Dynasilan HS 2924® und HS 2627®, der Firma Hüls, D-Rheinfelden.

Die Schlichtezusammensetzung besteht bevorzugt aus 0,5-1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, besonders bevorzugt aus 0,7-1,0 Gew.-%,

0,1-0,6 Gew.-% Polyamid, besonders bevorzugt aus

40 0,2-0,4 Gew.-% Polyamid,

0,3-1,0 Gew.-% Silan Haftvermittler besonders bevorzugt aus 0,4-0,6 Gew.-% Silan Haftvermittler und Wasser als Rest auf 100 Gew.-%.

Es hat sich weiter als günstig erwiesen, wenn der pH-Wert der Schlichte mit Essigsäure auf 4,5-6,0 eingestellt wird.

45 Bei der erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzung ist besonders hervorzuheben, daß sie wie bereits vorstehend ausgeführt, im wesentlichen aus Filmbildnern und Haftmitteln besteht und somit keine sonst üblichen Zusätze wie Gleitmittel, Netzmittel, Antispatika, Emulgatoren, Stabilisatoren und Biocide enthält. Dies trägt zur deutlichen Vereinfachung und rationelleren Arbeitsweise bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schlichte bei.

Außerdem hat es sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Schlichte den Glasfasern bzw. den Glasfaserprodukten wie

50 z. B. Roving sowohl die notwendige Geschmeidigkeit und Fadenintegrität als auch eine gute Benetzung der Glasfilamente und einen geringen Schlichtenabrieb verleiht. Die erfindungsgemäße Schlichte schützt ausreichend die Glasfasern vor gegenseitiger Reibung während der Rovingherstellung als auch bei seiner Weiterverarbeitung (z. B. Profilziehen) und reduziert somit die Knickempfindlichkeit der Glasfilamente deutlich.

Es hat sich weiterhin als besonders vorteilhaft erwiesen wenn die Festkörperkonzentration in der Schlichte zwischen

55 1,3 und 2,0 Gew.-% beträgt. In dieser Zusammensetzung und in diesen Mengenverhältnissen sind alle oben erwähnten positiven Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schlichte, der beschichteten Glasfasern und der hergestellten Verbundwerkstoffe besonders gut ausgeprägt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die mit der vorstehend beschriebenen Schlichte beschichteten Glasfasern als Roving oder als Vorgarn (Patentanspruch 9). Das Verfahren zur Behandlung der textilen Glasfasern mit den erfindungsgemäßen

60 Schichten erfolgt durch deren Auftragen auf die Glasoberfläche, Entfernung der überschüssigen Schlichte und einschließlich durch die thermische Behandlung der beschichteten Glasfasern.

Die Auftragung erfolgt dabei beispielsweise mit der Sprühdüse bzw. mittels einer Galette. Die überschüssige Schlichte wird entfernt und die beschichteten Glasfasern im Rahmen einer thermischen Behandlung getrocknet. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, daß die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 110°C bis 180°C durchgeführt wird. Diese Trocknung erfolgt in einem Hochfrequenztrockner, in einem elektrisch beheizten, konventionellen Kamertrockner bzw. in einem Mikrowellentrockner. In zahlreichen Untersuchungen und Tests wurde festgestellt, daß die mit der erfindungsgemäßen Schlichte hergestellten Rovings und Vorgarne sowohl gute Säure- und Laugenbeständigkeit als auch eine hohe Zugfestigkeit nach der Lagerung in korrosivem Milieu aufweisen. Die Behandlung der textilen

# DE 198 18 046 A 1

Glasfasern mit der Schlichte hat weiter den entscheidenden Vorteil, daß die Affinität, die Haftung und folglich die Scherfestigkeit an der Grenze Glasfasern-Polyamidharz entscheidend verbessert werden.

Als Glasfasern eignen sich grundsätzlich A-, C-, E- und ECR-Glasfasern, wobei die alkalihaltigen A- und C-Glasfasern einer speziellen, wirksam gegen Korrosion Schutzschicht bedürfen.

Letztlich betrifft die Erfindung auch Verbundwerkstoffe, die Glasfasern als Roving wie vorstehend beschrieben mit einer Polylactammatrix enthalten (Patentanspruch 11). Wesentlich ist dabei, daß die Polylactammatrix durch anionische Lactampolymerisation hergestellt worden ist, wobei die Polymerisation in direktem Kontakt mit dem Rovingbasierten bzw. mit dem Rovinghaltigen Flächengebilde durchgeführt worden ist. Wie bereits einleitend ausgeführt, eignen sich die erfundungsgemäßen Roving insbesondere in Verbundwerkstoffen mit einer Polylactammatrix. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere für die Fälle in denen die erfundungsgemäßen Rovings in einer polymeren Lactammatrix hergestellt durch anionische Polymerisation eingebunden sind besonders gute Eigenschaften in bezug auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie z. B. Zug- und Biegefesteit und Schlagzähigkeit erreicht werden. Es ist bei den erfundungsgemäßen Verbundwerkstoffen besonders bevorzugt wenn die anionische Polymerisation mit einem Flüssigsystem durchgeführt wird. Ein derartiges Flüssigsystem ist beschrieben in DE 196 02 684. Auf den Offenbarungsgehalt dieses Dokumentes wird deshalb ausdrücklich Bezug genommen. Die Erfindung umfaßt aber auch alle anderen aus dem Stand der Technik bekannten anionischen Lactampolymerisationsverfahren.

Im erfundungsgemäßen Verbundwerkstoff kann als Verstärkungseinlage entweder ein Roving wie erfundungsgemäß beschrieben, eingesetzt werden oder auch Web- oder Strickprodukte in Form von Geweben, Gewirken, Gestrickten oder Gelegten die zumindest ein Roving, wie erfundungsgemäß beschrieben, enthalten.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbundwerkstoffe erfolgt wie an und für sich aus dem Stand der Technik bekannt, entweder im kontinuierlichen oder im diskontinuierlichen Verfahren. Beim kontinuierlichen Verfahren ist insbesondere das Pultrusionsverfahren bevorzugt. Über Pultrusionsverfahren können flache oder gewinkelte Profile sogenannte Kabelkanäle und -abdeckungen, Strukturprofile und Rahmenelemente und Abdeckungen von Steuerkästen, Apparaten und Maschinen hergestellt werden. Solche Verbundwerkstoffe im Zusammenhang mit der anionischen Lactampolymerisation sind z. B. beschrieben in der DE 196 02 638 A1.

Beim diskontinuierlichen Verfahren ist insbesondere das Resin-Transfer-Moldingverfahren bevorzugt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von mehreren Ausführungsbeispielen detailliert erläutert.

Der erste Teil des Beispiels betrifft den Versuch, der zu der Auswahl der erfundungsgemäßen Schlichte geführt hat.

Dazu wurden handelsübliche Glasrovings wie sie für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit duroplastischer Matrix (Epoxi-, Polyester-, Phenolharze u. a.) aber auch mit Thermoplastmatrix (Polypropylen, PA-6 und Polyäthylen-terephthalat) verwendet werden, beschafft und nach sorgfältiger Trocknung in nach dem Stand der Technik mit einem Flüssigkatalysator aktivierte Lactam-12-Schmelze bei 180°C in einem Volumenanteil von 20-30% eingebracht.

In keinem der Fälle resultierte ein befriedigendes Polymerisationsverhalten der Lactamschmelze.

Daher wurden mögliche, reine Schlichtekomponenten einzeln überprüft, indem man sie einer 200°C heißen Lactam-12-Schmelze zufügte und diese nach Verdampfen des eingeschleppten Wassers mit 3 Gew.-% eines Flüssigkatalysatorsystems, wie es für die Polymerisation von Lactamen verwendet wird, versetzte und den Ablauf der Polymerisation des Lactams verfolgte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beeinflussung des Polymerisationsverlaufs von Lactam-12 bei Zusatz von 2 Gew.-% organischer Glasschlichtekomponente

Nr.	Schlichtekomponente Typ	t <sub>U</sub> Min.	Polymerisat		
			μ rel	SMP °C	Extrakt Gew-%
1	PAA	5	1.92	159	23
2	PVA	-	-	-	-
3	PVP	3	2.63	166	8.5
X 4	kein Zusatz	2.5	2.70	174	3.2

Dabei bedeuten:

PAA: Polyamidoamid, Albonamid 15% in Wasser

PVA: Polyvinylacetat 60% in Wasser

PVP: Polyvinylpyrrolidon 25% in Wasser

t<sub>U</sub>: Die Zeit, bis die Viskosität der Schmelze deutlich ansteigt (Magnetrührer dreht nicht mehr).

# DE 198 18 046 A 1

Bei 2 war keine Polymerisation möglich, während mit 1 eine geringe und mit 3 eine kaum feststellbare Polymerisationsverlangsamung eintritt. Damit bieten sich PAA und PVP in angepaßtem Gewichtsanteil als Schlichtekomponenten an.

Anschließend wurden die reinen Silane bezüglich Beeinflussung des Polymerisationsverhaltens überprüft.

5 Je Silane der Typen b<sub>1</sub> (reine Hydrophobierung) und b<sub>2</sub> (Haftmittelfunktion) wurden in einem Gewichtsanteil von 1% der Lactam-12-Schmelze zugefügt und diese dann bei 200 °C mit 3% eine Flüssigkatalysatorsystems aktiviert.

Dabei zeigte sich je folgendes Verhalten der Silane. Silane des Typs b<sub>1</sub> stören die Polymerisation nicht.

Silane, die keine Zerewitinov-H-Atome enthalten, stören die Polymerisation ebenfalls nicht. Ist die funktionelle Gruppe Y am Silan Isocyanat oder Isocyanurat, wird die Lactampolymerisation sogar beschleunigt. Ist Y aber -NH<sub>2</sub>, -NH-, Chloropropyl, Ureido, COOH, -OH oder stellt sie als allgemeine Regel eine Funktionalität dar, die die anionische Lacatampolymerisation zu beeinträchtigen vermag, so ist der Polymerisationsverlauf gestört.

10 Solche Komponenten, b<sub>2</sub>, sollten daher nur einen geringen Gewichtsanteil der Haftmittelkomponente b von unter 50% ausmachen.

Als speziell interessant haben sich Kombinationen der Komponente b erwiesen bei denen b z. B. aus ca. (je Gewicht)

15 50% hydrophobierendem Silan und 10–40% isocyanuratgruppenhaltigem Silan und 40–10% eine Aminfunktion enthaltendem Silan besteht.

Die folgenden, nummerierten Beispiele 4–7 enthalten nun nach den gefundenen Kriterien aufgebaute Schlichten.

Schichte 4 (Festkörperkonzentration F<sub>K</sub>=1,55 Gew.-%; pH=5,0)

20 1) CH<sub>3</sub>COOH (60%) – 0,025 Gew.-%  
2) Polyvinylpyrrolidon (20%) – 4,0 Gew.-%  
3) Albonamid (12,5%) – 2,0 Gew.-%  
4) A-162<sup>(3)</sup> – 0,5 Gew.-%  
5) Wasser – 93,475 Gew.-%

25 100 kg Schichte enthält:

1) CH<sub>3</sub>COOH (60%) – 0,025 kg  
2) Polyvinylpyrrolidon (20%) – 4,0 kg  
3) Albonamid (12,5%) – 2,0 kg  
4) A-162 – 0,5 kg  
5) Wasser – 93,475 kg

Ansatzvorschriften:

35 1) 70 kg Wasser wird vorgelegt.  
2) Es wird 0,5 kg Methyltrimethoxysilan (A-162) mit 25 g CH<sub>3</sub>COOH (60%) versehen und mit 2 kg Heißwasser hydrolysiert.  
3) Zugabe des hydrolysierten A-162.  
40 4) 4,0 kg Polyvinylpyrrolidon (20%) wird unter Rühren in 8 kg heißem Wasser aufgelöst.  
5) Zugabe der Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Lösung.  
6) 2 kg Polyamidoamid (Albonamid) wird dem Ansatz zugegeben.  
7) Zugabe der restlichen Wassermenge (13,475 kg) + eventuell 4–6 Tropfen eines Entschäumers.  
8) Die Schichte wird noch 15 min gerührt.  
45 9) Messung des pH-Wertes der Schichte.

Dieselben Ansatzvorschriften kommen beim Einsatz von Methyltrimethoxysilan (A-163) als Schichtenkomponente (Haftvermittler) zur Geltung.

Schichte 5 (F<sub>K</sub>=1,55 Gew.-%; pH=4,9)

50 1) CH<sub>3</sub>COOH (60%) – 0,025 Gew.-%  
2) Polyvinylpyrrolidon (20%) – 4,0 Gew.-%  
3) Polyamidoamid (12,5%) – 2,0 Gew.-%  
4) Y-1159<sup>(4)</sup> – 0,5 Gew.-%  
55 5) Wasser – 93,475 Gew.-%

100 kg Schichte enthält:

60 1) CH<sub>3</sub>COOH (60%) – 0,025 kg  
2) Polyvinylpyrrolidon (20%) – 4,0 kg  
3) Albonamid (12,5%) – 2,0 kg  
4) Y-1159<sup>4</sup> – 0,5 kg  
5) Wasser – 93,475 kg

65 Ansatzvorschriften:

1) 70 kg Wasser + 25 g CH<sub>3</sub>COOH (60%) werden vorgelegt.  
2) Es wird 0,5 kg tris-[3-Trimethoxysilyl]propyl]-isocyanourat (Y-11597) mit 0,125 kg Wasser hydrolysiert.

# DE 198 18 046 A 1

- 3) Zugabe des hydrolysierten Y-11597.
- 4) 4,0 kg Polyvinylpyrrolidon (20%) wird unter Rühren in 8 kg heißem Wasser aufgelöst.
- 5) Zugabe der Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Lösung
- 6) 2,0 kg Albonamid wird dem Ansatz zugegeben
- 7) Zugabe der restlichen Wassermenge (15,35 kg)
- 8) Die Schlichte wird noch 15 min gerührt.
- 9) Messung des pH-Wertes der Schlichte

5

Schlichte 6 ( $F_K=1,55$  Gew.-%; pH=5,3)

- 1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60%) – 0,14 Gew.-%
- 2) PVP K90 (20%) – 4,0 Gew.-%
- 3) Albonamid (12,5%) – 2,0 Gew.-%
- 4) A-1100<sup>(5)</sup> : A-162 (1 : 1) – 0,5 Gew.-%
- 5) Wasser – 93,36 Gew.-%

10

100 kg Schlichte enthält:

- 1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60%) – 0,14 kg
- 2) PVP K90 (20%) – 4,0 kg
- 3) Albonamid (12,5%) – 2,0 kg
- 4) A-1100 : A-162 (1 : 1) – 0,5 kg
- 5) Wasser – 93,36 kg

20

Ansatzvorschriften:

25

- 1) 70 kg Wasser wird vorgelegt.
- 2) Es werden 250 g gamma-Aminopropyltriethoxysilan (A-1100) und 250 g Methyltriethoxysilan (A-162) mit 140 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60%) versehen und durch schnelle Zugabe von 2,0 kg entionisiertem Wasser hydrolysiert.
- 3) Zugabe der Hydrolysatlösung.
- 4) 4,0 kg PVP K90 (20%iges Polyvinylpyrrolidon) wird unter Rühren in 8 kg heißem Wasser aufgelöst.
- 5) Zugabe der PVP-Lösung.
- 6) 2,0 kg Albonamid wird dem Ansatz zugegeben.
- 7) Zugabe der restlichen Wassermenge (13,36 kg)
- 8) Die Schlichte wird noch 15 min gerührt.
- 9) Messung des pH-Wertes der Schlichte.

30

35

Schlichte 7 ( $F_K=1,55$  Gew.-%; pH=5,7)

- 1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60%) – 0,03 Gew.-%
- 2) PVP K90 (20%) – 4,0 Gew.-%
- 3) Albonamid (12,5%) – 2,0 Gew.-%
- 4) A-162 : Y 11597 (3 : 1) – 0,5 Gew.-%
- 5) Wasser – 93,47 Gew.-%

40

100 kg Schlichte enthält:

45

- 1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60%) – 0,03 kg
- 2) PVP K90 (20%) – 4,0 kg
- 3) Albonamid (12,5%) – 2,0 kg
- 4) A-162 : Y 11597 (3 : 1) – 0,5 kg
- 5) Wasser – 93,47 kg

50

Ansatzvorschriften:

55

- 1) 70 kg Wasser + 30 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60%) werden vorgelegt.
- 2) Es werden 333,3 g Methyltriethoxysilan (A-162) und 166,7 g tris-[3-Trimethoxysilyl]propyl]-isocyanourat (Y-11597) im Ethanol-Milieu mit 125 g Wasser hydrolysiert.
- 3) Zugabe der Hydrolysatlösung.
- 4) 4,0 kg PVP K90 wird unter Rühren in 8 kg heißem Wasser aufgelöst.
- 5) Zugabe der PVP-Lösung.
- 6) 2,0 kg Albonamid wird dem Ansatz zugegeben.
- 7) Zugabe der restlichen Wassermenge (15,345 kg) + eventuell 4–6 Tropfen eines Entschäumers.
- 8) Die Schlichte wird noch 15 min gerührt.
- 9) Messung des pH-Wertes der Schlichte.

60

65

Bei der Herstellung von C-Glasrovings (600 Tex) wurde die erfundungsgemäße Schlichte appliziert. Es zeigte sich dabei, daß der Spinnprozeß positiv beeinflußt wird. Die Rovings sind kompakt, hitzestabil, knickbeständig, von geschmei-

# DE 198 18 046 A 1

digem Griff und lassen sich gut von der Spule abziehen und weiterverarbeiten.

Um je den Einfluß solcher Schlichten auf das Polymerisationsverhalten von Lactam-12 zu untersuchen wurde wie folgt vorgegangen:

In ein geeignet gebogenes Glasrohr von 10 mm Durchmesser und einer Verengung am Ende mit Auslaß von 2 mm Durchmesser wurden Rovings dicht gestopft, so daß sie in einem Gewichtsanteil von 40-50% vorhanden waren.

Die so beladenen Rohre wurden nun getrocknet und schließlich auf 200°C vorgewärmt.

Parallel dazu wurde Lactam-12-Schmelze von 200°C mit 3 Gew.-% eines Flüssigkatalysators aktiviert und dann sofort mit einem geringen Vakuum solange in die Rovingfüllung gesaugt bis diese vollständig von Schmelze umgeben war.

Anschließend wurde das Lactam bei 200°C während 25 Min. zu Ende polymerisiert und die gebildete Matrix bezüglich Restextrakt, Schmelzpunkt und Lösungsviskosität untersucht.

Wie die Ergebnisse zeigen, konnte mit allen erfindungsgemäßen Rovingmustern ein gutes Polymerisationsverhalten festgestellt werden. Die optische Prüfung und Untersuchung von Bruchflächen zeigte ferner eine gute Faser-Matrixhaftung.

Die Zusammensetzung je der Schlichten und die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**Tabelle 2: Ergebnisse an Rovings**

Vers. Nr.	Org. Schlichie- komp. (2/3-Anteil)	Haftmittel, Silan (1/3-Anteil)			Schichtdicke auf Glas (Glühverl.) %	Glasanteil Gew.-% X	$\mu$ -rel	SMP °C	Analytik Matrix, Polyacrylamid	Extrakt, Gew.-%
		PVP	PAA	C						
9	8	1	1	1	0.20	46.1	2.69	173.5	5.0	
10	3	1	0.5	0.5	0.20	46.6	2.42	176	2.6	
11	3	1	0.75	0.25	0.19	45.9	2.09	174.5	4.1	
12	3	1	0.25	0.5	0.21	46.2	2.36	176	1.6	
13	3	1	0.75	0.25	0.17	42.8	2.73	174.5	2.5	
14	3	1	0.50	0.25	0.20	42.7	3.04	174.5	3.2	
15	3	1	0.75	0.1	0.15	42.6	2.11	175	2.6	

In der Gesamtschichtdicke beträgt der Polymeranteil Polyvinylkopyrolidon = PVP und Polyamidoamid = PAA-Albonamid) 2/3 Gewichtsanteil und die Haftmittelkomponente (Silane) 1/3 Gewichtsanteil. Dabei bedeuten: C hydrophobierendes Silan b<sub>1</sub> mit Y = CH<sub>3</sub> und Triäthoxi bei Versuch 9 und Triäthoxi bei Versuch 10 - 15.

N ist das Aminsilan Typ A1100 und Y das Isocyanat Silan, Y 11597, je von Witco. X ist der Gewichtsanteil Glas in der polymerisierten Masse.

# DE 198 18 046 A 1

## Referenz:

- (1) Speciality Products for the Coatings Industry – ISP;
- (2) Chemisch-technische Produkte, Hilfsmittel für die Textil-, Glas- und Papierindustrie Albon-Chemie;
- 5 (3) SILQUEST® A-162 SILANE, Produktinformation, Witco;
- (4) SILQUEST® Y-11597 SILANE, Produktinformation, Witco;
- (5) SILQUEST® A-1100 SILANE, Produktinformation, OSI.

## Patentansprüche

- 10 1. Wässrige Schlichte zur Behandlung von Textilen-Glasfasern insbesondere für die Herstellung eines Textilglasrovings oder eines Vorgarnes die einen Filmbildner der nach der thermischen Behandlung im wesentlichen keine kondensationsfähigen Gruppen aufweist und wenigstens einen Haftvermittler enthält.
- 15 2. Schlichte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Filmbildner ein 2-Komponenten-Filmbildner ist.
3. Schlichte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der 2-Komponenten-Filmbildner aus einem Polyvinylpyrrolidon und einem wasserlöslichen aktiven Polyamid besteht.
4. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler ein Silanhaftvermittler ist, der zum Silanol hydrolysiert ist.
5. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie umgerechnet auf Festkörper
- 20 a) 0,5 bis 1,5 Gew.-% bevorzugt 0,7-1,0 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon,  
b) 0,1 bis 0,6 Gew.-% bevorzugt 0,2-0,4 Gew.-% Polyamid,  
c) 0,3 bis 1,0 Gew.-% bevorzugt 0,4-0,6 Gew.-% Silanhaftvermittler,  
d) Wasser als Rest auf 100 Gew.-%
- enthält.
- 25 6. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Schlichte mit Essigsäure auf 4,5 bis 6,0 eingestellt wird.
7. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Silanhaftvermittler ausgewählt ist aus Silanen die eine hydrophobe Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls auch verzweigt sein kann und eine funktionelle Gruppe wie z. B. Amino- oder Isocyanurat, aufweist.
- 30 8. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Silanhaftvermittler ausgewählt ist aus omega-Aminoalkyltrialkoxisilan, wobei die Alkylgruppe eine sekundäre Aminogruppe mitenthalten kann, gamma-Ureidopropyltrialkoxisilan, tris-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]isocyanurat, Alkyltrialkoxisilan und deren Gemischen.
9. Beschichtete Glasfasern als Roving oder Vorgarn, die hergestellt worden sind durch Beschichten der Textilen-Glasfasern mit einer wässrigen Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 und nachfolgender thermischer Behandlung.
- 35 10. Beschichtete Glasfasern nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Glühverlust (LOI) von 0,1 bis 0,6 Gew.-% bezogen auf die Glasfasern aufweisen.
11. Verbundwerkstoff aus Glasfasern und Polylactam, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Roving und/oder Vorgarn gemäß Anspruch 9 und/oder einem darauf basierten Flächengebilde und einer Polylactammatrix, hergestellt über die anionische Lactampolymerisation, besteht und die Polymerisation in Gegenwart der Glasfasern durchgeführt ist.
- 40 12. Verbundwerkstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die anionische Lactampolymerisation mit Hilfe eines Flüssigkatalysatorsystems durchgeführt wird.
13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polylactammatrix aus Lactam
- 45 12 hergestellt worden ist.
14. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er im kontinuierlichen Verfahren, bevorzugt in einem Pultrusionsverfahren, hergestellt worden ist.
15. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er im diskontinuierlichen Verfahren, bevorzugt im Resin-Transfer-Moldingverfahren, hergestellt worden ist.

55

60

65